

COMUNICADO
TÉCNICO

14

Brasília, DF
Agosto, 2020



Preparo de óxidos mistos Ni-Mg-Al com metais de terras raras para aplicação na reforma de biogás

Emerson Léo Schultz
João Vitor Nunes Correia
Itânia Pinheiro Soares

Preparo de óxidos mistos Ni-Mg-Al com metais de terras raras para aplicação na reforma de biogás¹

¹ Emerson Léo Schultz, engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF. João Vitor Nunes Correia, engenheiro de energia, Universidade de Brasília, Brasília, DF. Itânia Pinheiro Soares, química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Óxidos mistos Ni-Mg-Al

Óxidos mistos Ni-Mg-Al têm sido usados como catalisadores em reações de reforma de biogás, metano e outros hidrocarbonetos, acetona e etanol (Wang et al, 2012; Ohi et al., 2006; Silva et al., 2018; Guil-Lopez et al., 2015; Coleman et al., 2009). Esses óxidos mistos podem ser preparados a partir de compostos tipo hidrotalcita, os quais também são conhecidos como hidróxidos duplos lamelares (HDL).

A hidrotalcita é um mineral lamelar de ocorrência natural, que foi descoberto na Suécia em 1842, de fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Possui estrutura da brucita, hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$, na qual o cátion Mg^{2+} está situado no centro de um octaedro e coordenado a seis grupos OH. Os octaedros compartilham os lados, formando, dessa maneira, camadas planas e infinitas. Essas camadas são empilhadas umas sobre as outras e

unidas por interações fracas de ligações de hidrogênio. Quando os cátions Mg^{2+} são substituídos por cátions Al^{3+} , as camadas são carregadas positivamente e, para serem estabilizadas, precisam de ânions de compensação localizados nas intercamadas juntamente com moléculas de água (Debek et al., 2017; Cavani et al., 1991).

Nos compostos tipo hidrotalcita, os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} podem ser substituídos por outros íons metálicos, o que permite a obtenção de uma série de materiais. A sua fórmula geral é $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+} \cdot (A^{n-})_{b/n} \cdot nH_2O$, em que M^{2+} , M^{3+} e A^{n-} são cátions divalentes, trivalentes e ânions de carga n -, respectivamente. O cátion divalente M^{2+} pode ser Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ou Mn^{2+} , enquanto o cátion trivalente M^{3+} pode ser Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} ou Co^{3+} . A parte $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+}$ descreve a composição das camadas tipo brucita e $(A^{n-})_{b/n} \cdot nH_2O$ descreve a composição dos espaços intercamadas. Dessa forma, o ânion (A^{n-}) está alojado nos espaços intercamadas e pode incluir F^- , Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} ,

$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Cavani et al., 1991; Xu et al., 2011; Fan et al., 2014).

Compostos tipo hidrotalcita que contêm níquel (Ni-Mg-Al) quando calcinados resultam em óxidos mistos de Ni-Mg-Al com área superficial elevada, estabilidade térmica e sítios básicos (Cesar et al., 2013). Esses óxidos mistos podem ser usados em reações de reforma de biogás para obtenção de gás de síntese, mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) (Kalai et al., 2019).

Óxidos mistos Ni-Mg-Al com metais de terras raras

Óxidos mistos de Ni-Mg-Al podem sofrer desativação por sinterização, oxidação do metal e, principalmente, depósito de carbono em sua superfície. A adição de promotores aos óxidos mistos de Ni-Mg-Al é realizada para superar esses inconvenientes (Schiaroli et al., 2019; Serrano-Lotina et al., 2012; Daza et al., 2010).

Entre os promotores usados em catalisadores de níquel, estão os metais de terras raras e os metais nobres. Entre os benefícios provocados pela adição desses metais nos catalisadores, estão o aumento na redutibilidade do níquel, introdução de novos sítios básicos e diminuição na deposição de carbono (Kalai et al., 2017; Debek et al., 2015, Liu et al., 2016)

Os metais de terras raras usados como promotores em óxidos mistos de Ni-Mg-Al incluem lantânio, cério e praseodímio (Kalai et al., 2018, Debek et al., 2015, Yu et al., 2012, Muñoz et al., 2012). Na reforma seca de biogás, a adição de lantânio em quantidades moderadas estabiliza as partículas de Ni em óxidos mistos Ni-Mg-Al e melhora a adsorção de CO_2 (Kalai et al., 2018). Cério aumenta a redutibilidade do níquel nos óxidos mistos, introduz novos sítios básicos e possui um efeito positivo na atividade catalítica e seletividade na reforma seca de metano (Debek et al., 2015). Praseodímio também possui efeito promotor em óxidos mistos que contêm níquel provenientes de compostos tipo hidrotalcita, promovendo aumento da redutibilidade, aumento dos sítios básicos e estabilidade das espécies metálicas (Muñoz et al. 2012).

Métodos de preparo de óxidos mistos a partir de compostos tipo hidrotalcita

A calcinação de compostos tipo hidrotalcita resulta em óxidos mistos metálicos com grande área superficial e grande número de sítios básicos (Fan et al., 2014). Os compostos tipo hidrotalcita podem ser sintetizados por diversas técnicas, tais como coprecipitação a pH constante ou a pH variável e hidrólise de ureia (Ferreira et al., 2014).

A coprecipitação é o método mais utilizado no preparo de compostos do tipo hidrotalcita. Na coprecipitação a pH variável, uma solução de sais dos cátions divalentes e trivalentes é adicionada a uma solução com hidróxido e o ânion que será intercalado nos espaços intercamadas. Os parâmetros que afetam o método de preparo são a concentração das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da mistura, o grau de agitação e a temperatura da mistura (Crepaldi e Valim, 1998).

O método baseado na coprecipitação a pH constante é realizado pela adição das soluções dos sais dos cátions à solução que contém o ânion a ser intercalado, controlando o pH pela adição concomitante de uma solução alcalina. Nesse método, o material obtido normalmente é mais homogêneo que no método a pH variável, além de se ter um maior controle das condições de preparo. A desvantagem desse método é a necessidade de um aparato mais oneroso (Crepaldi et al., 2000, Ferreira et al., 2014).

Com o intuito de se fazer uso de um aparato mais simples e menos oneroso, neste trabalho, optou-se pelo método da coprecipitação a pH variável

Método de preparo de óxidos mistos Ni-Mg-Al com metais de terras raras

Os óxidos mistos Ni-Mg-Al com metais de terras raras foram preparados a partir de compostos tipo hidrotalcita. Os metais de terras raras usados foram gadolínio (Gd) e praseodímio (Pr). Estes compostos foram preparados por coprecipitação a pH variável a partir de soluções aquosas, baseado no método descrito por Villanueva (2005), para obtenção de óxidos mistos (OM) de Ni-Mg-Al-X (X = Gd ou Pr) com 10% e 15% em massa de Ni e 1% de Gd ou Pr.

A metodologia de preparo consiste nas seguintes etapas:

- a) Preparo das soluções: solução A ou solução dos nitratos (níquel, magnésio, alumínio e do metal de terra rara) e a solução B (solução de hidróxido de sódio e carbonato de sódio). O volume das soluções preparadas e as quantidades usadas no preparo da solução B foram baseadas em Villanueva (2005), enquanto o cálculo das quantidades dos nitratos na solução A foi baseado em Alvarado (2011).

b) Adição da solução A à solução B: a solução A foi colocada em uma bureta e adicionada (com fluxo entre $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à solução B, que foi mantida em agitação.

c) Envelhecimento da mistura: após manter em agitação por meia hora, a mistura foi deixada em repouso por 21 horas.

d) Filtração e lavagem: realizadas com utilização de bomba a vácuo, sendo que a lavagem foi realizada com água destilada.

e) Secagem: em estufa a 110°C por 24 horas.

f) Moagem e peneiramento (peneira ABNT/ASTM 80, com abertura de $0,180 \text{ mm}$).

g) Calcinação: em mufla a 750°C por 2 horas.

Na Figura 1 são mostradas fotografias de algumas etapas do preparo dos catalisadores. Na Figura 2 é mostrado o composto tipo hidrotalcita 10Ni-Mg-Al-Pr , obtido após secagem, moagem e peneiramento. Na Figura 3 está o catalisador de óxido misto 15Ni-Mg-Al-Pr , obtido após calcinação a 750°C por 2 horas.

Figura 1. Etapas do preparo do catalisador:
(a) adição da solução A à solução B;
(b) envelhecimento;
(c) filtração e lavagem.

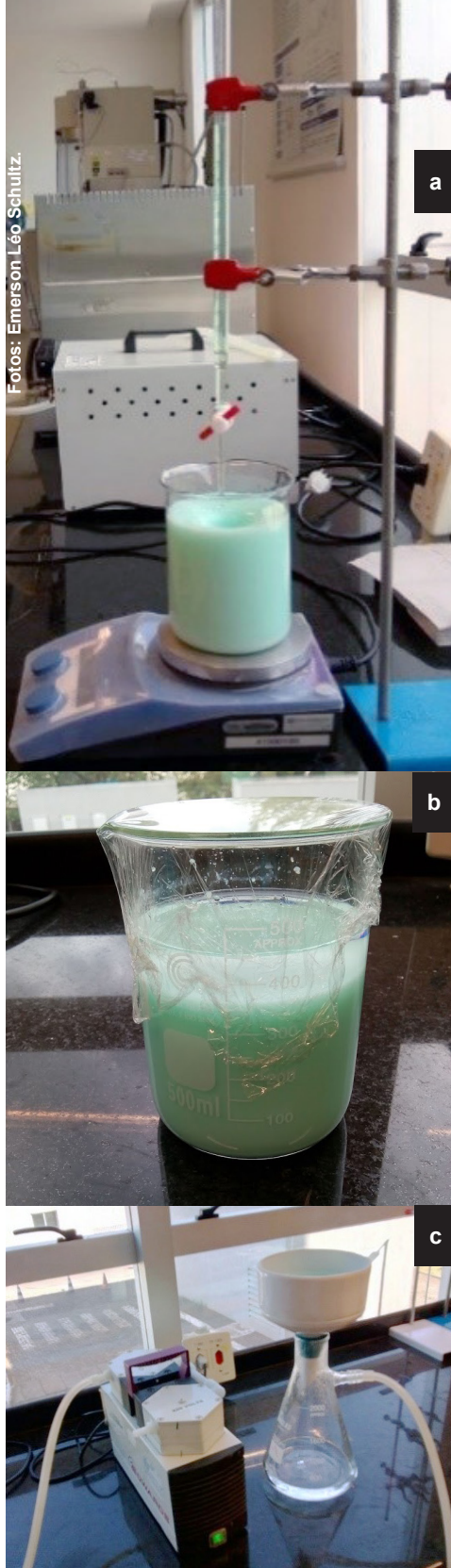


Foto: Emerson Léo Schultz.



Figura 2. Composto tipo hidrotalcita 10Ni-Mg-Al-Pr, obtido após secagem, moagem e peneiramento.

Foto: Emerson Léo Schultz.



Figura 3. Catalisador de óxido misto 15Ni-Mg-Al-Pr, obtido após calcinação a 750 °C por 2 horas.

Composição química dos óxidos mistos Ni-Mg-Al com metais de terras raras

A composição química dos óxidos mistos Ni-Mg-Al-X foi determinada por fluorescência de raios X, em equipamento da marca Panalytical, modelo Axios 1KW. Os dados são apresentados na Tabela 1.

Os resultados mostram que os teores de níquel nos catalisadores estão acima dos valores predeterminados (valores nominais), os quais foram usados nos cálculos das quantidades dos nitratos. A diferença pode ter sido causada pela lavagem com água destilada levemente ácida durante o preparo (etapa d), causando a dissolução seletiva dos compostos que contêm magnésio (Michalik et al., 2008). Os teores de gadolínio e praseodímio obtidos estão próximos do valor usado nos cálculos (1,00 % em massa), mostrando que o método é efetivo na adição desses metais de terras raras em óxidos mistos obtidos a partir de compostos tipo hidrotalcita. A razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ variou entre 0,24 e 0,26, sendo o valor nominal de 0,25.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores de óxidos mistos Ni-Mg-Al-X.

Óxido/Metal/ Razão molar	Óxido misto			
	10Ni-Mg-Al-Gd	15Ni-Mg-Al-Gd	10Ni-Mg-Al-Pr	15Ni-Mg-Al-Pr
NiO (% massa)	15,8	23,5	15,3	22,7
MgO (% massa)	55,3	49,9	55,4	49,9
Al ₂ O ₃ (% massa)	27,1	25,4	27,8	26,0
Gd ₂ O ₃ (% massa)	1,19	1,20	-	-
Pr ₂ O ₃ (% massa)	-	-	1,27	1,29
Ni (% massa)	12,4	18,5	12,0	17,8
Gd (% massa)	1,03	1,04	-	-
Pr (% massa)	-	-	1,08	1,10
$M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$	0,25	0,24	0,26	0,25

Agradecimentos

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), processo 0193.001586/2017, pelo apoio financeiro; e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de Bolsa PIBIC.

Referências

- ALVARADO, P. V. T. **Catalisadores de níquel derivados de compostos tipo hidrotalcita para reforma do glicerol em fase líquida**. 2011. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.
- CESAR, D. V.; BALDANZA, M. A. s.; HENRIQUES, C. A.; POMPEO, F.; SANTORI, G.; MÚNERA, John; LOMBARDO, E.; SCHMAL, M.; CORNAGLIA, L.; NICHIO, N. Stability of Ni and Rh-Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for the partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p.5616-5626, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.064>.
- COLEMAN, W.; EPLING, R.; HUDGINS, R.; CROISET, E. Ni/Mg-Al mixed oxide catalyst for the steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1-2, p.52-63, jul. 2009.
- CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 64-70, 2000.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p.300-311, jun. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421998000300011>.
- DAZA, C. E.; GALLEGO, J.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, S.; MOLINA, R. High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane. **Fuel**, v. 89, n. 3, p.592-603, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.010>.
- DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; GALVEZ, M. E.; DA COSTA, P. A short review on the catalytic activity of hydrotalcite-derived materials for dry reforming of methane. **Catalysts**, v. 7, n. 1, p. 32, 2017.
- DEBEK, R.; RADLIK, M.; MOTAK, M.; GALVEZ, M. E.; TUREK, W.; DA COSTA, P.; GRZYBEK, T. Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature – On the effect of basicity. **Catalysis Today**, v. 257, p. 59-65, 2015.
- FAN, G.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7040-7066, 2014.
- FERREIRA, R. A. R.; NUNES, J. F.; SILVA, P. P.; HORI, C. E. Estabilidade de compostos tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al na reforma a vapor do GLP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ, 20.; ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE O ENSINO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 15., 2014, Florianópolis - SC. [Anais...]. Florianópolis: UFSC, 2014.
- GUIL-LOPEZ, R. NAVARRO, R. M.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; FIERRO, J. L. G. Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 15, p.5289-5296, abr. 2015.
- KALAI, D. Y.; STANGELAND, K.; JIN, Y.; TUCHO, W. M.; YU, Z. Biogas dry reforming for syngas production on La promoted hydrotalcite-derived Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 42, p.19438-19450, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.181>.

KALAI, D. Y., STANGELAND, K., LI, H., YU, Z. The effect of La on the hydrotalcite derived Ni catalysts for dry reforming of methane. **Energy Procedia**, v. 142, p. 3721-3726, 2017.

KALAI, D. Y., STANGELAND, K., TUCHO, W. M., JIN, Y., YU, Z. Biogas reforming on hydrotalcite-derived Ni-Mg-Al catalysts: the effect of Ni loading and Ce promotion. **Journal of CO2 Utilization**, v. 33, p. 189-200, 2019.

LIU, H., WIERZBICKI, D.; DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; COSTA, P.; GÁLVEZ, M. E. La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. **Fuel**, v. 182, p. 8-16, 2016.

MICHALIK, A., SERWICKA, E. M., BAHRANOWSKI, K., GAWEL, A., TOKARZ, M., NILSSON, J. Mg, Al-hydrotalcite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes. **Applied Clay Science**, v. 39, p. 86-97, 2008.

MUÑOZ, M.; MORENO, S.; MOLINA, R. Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 18827-18842, 2012.

OHI, T.; MIYATA, T.; LI, D.; SHISHIDO, T.; KAWABATA, T.; SANTO, T.; TAKEHIRA, K. Sustainability of Ni loaded Mg–Al mixed oxide catalyst in daily startup and shutdown operations of CH₄ steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 308, p.194-203, jul. 2006.

SCHIAROLI, N.; LUCARELLI, C.; DE LUNA, G. S.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Ni-based catalysts to produce synthesis gas by combined reforming of clean biogas. **Applied Catalysis A: General**, v. 582, p. 117087, 2019.

SERRANO-LOTINA, A.; MARTIN, A. J.; FOLGADO, M. A.; DAZA, L. Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12342-12350, 2012.

SILVA, O. C. V. SILVEIRA, E. B.; RABELO-NETO, R. C.; BORGES, L. E. P.; NORONHA, F. B. Hydrogen production through steam reforming of toluene over Ni supported on MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite-Like Compounds. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 6, p.1622-1633, 19 abr. 2018.

VILLANUEVA, S. B. L. **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al Calcinadas e suas Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol**. 2005. 238 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2005.

WANG, Q.; RENA, W.; YUANA, X.; MUB, R.; SONGA, Z.; XIAOLIN, W. Ni catalysts derived from Mg–Al layered double hydroxides for hydrogen production from landfill gas conversion. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p.11488-11494, ago. 2012.

XU, Z. P.; ZHANG, J.; ADEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 139-150, 2011.

YU, X.; WANG, N.; CHU, W.; LIU, M. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p.623-632, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.037>.

Exemplares desta edição
podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica (PqEB), s/nº
Ed. Embrapa Agroenergia
Caixa Postal 40315
CEP 70770-901, Brasília, DF
Fone: +55 (61) 3448-1581
Fax: +55 (61) 3448-1589
www.embrapa.br/agroenergia
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição

Publicação digital (2020)



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agroenergia

Presidente

Patrícia Verardi Abdelnur

Secretária-Executiva

Lorena Costa Garcia Calsing

Membros

*Adilson Kobayashi, André Leão, Dasciana
Rodrigues, Emerson Leo Schultz, Felipe
Carvalho, Thais Salum, Wesley Leal*

Supervisão editorial e revisão de texto

Luciane Chedid Melo Borges

Normalização bibliográfica

Ana Flávia do N. Dias Côrtes

Projeto gráfico da coleção

Carlos Eduardo Felice Barbeiro

**Editoração eletrônica e tratamento das
imagens**

Maria Goreti Braga dos Santos

Foto da capa

Leonardo Fonseca Valadares